

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 691 384 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
10.01.1996 Patentblatt 1996/02(51) Int. Cl.⁶: C09D 7/14, C08F 265/04

(21) Anmeldenummer: 95109962.1

(22) Anmeldetag: 27.06.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT

(30) Priorität: 06.07.1994 DE 4423610

(71) Anmelder: BASF AKTIENGESELLSCHAFT
D-67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:

- Schlarb, Bernhard, Dr.
D-67067 Ludwigshafen (DE)
- Wendel, Kurt, Dr.
D-67063 Ludwigshafen (DE)
- Bellaire, Helmut
D-67069 Ludwigshafen (DE)
- Beck, Karin Heidrun, Dr.
D-67067 Ludwigshafen (DE)

(54) Farbstoffe enthaltende wässrige Dispersionen

(57) Farbstoffe enthaltende wässrige Dispersionen
erhältlich durch

a) Herstellung mindestens zweier Copolymerivate
A) und B) in einem organischen Lösungsmittel durch
Lösungspolymerisation,
wobei A) 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf A), einer ethylenisch ungesättigten Säure enthält und
B) im wesentlichen frei von ethylenisch ungesättigten Säuren ist
und die Lösungspolymerisation der Copolymerivate
A) oder B) in Gegenwart des jeweiligen anderen,
bereits hergestellten Copolymerats A) oder B)
erfolgt,
b) Zugabe eines Farbstoffs vor, während oder nach
der Lösungspolymerisation.
c) Dispergierung der erhaltenen Lösung in Wasser
und
d) gegebenenfalls Entfernung des organischen
Lösungsmittels.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Farbstoffe enthaltende wäßrige Dispersion erhältlich durch

5 a) Herstellung mindestens zweier Copolymerisate A) und B) in einem organischen Lösungsmittel durch Lösungspolymerisation,
wobei A) 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf A), einer ethylenisch ungesättigten Säure enthält und
B) im wesentlichen frei von ethylenisch ungesättigten Säuren ist
und die Lösungspolymerisation der Copolymerisate A) oder B) in Gegenwart des jeweiligen anderen, bereits hergestellten Copolymerisats A) oder B) erfolgt.

10 b) Zugabe eines Farbstoffs vor, während oder nach der Lösungspolymerisation.
c) Dispergierung der erhaltenen Lösung in Wasser und
d) gegebenenfalls Entfernung des organischen Lösungsmittels.

15 Des weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der wäßrigen Dispersionen und die Verwendung der Dispersionen als Beschichtungsstoffe oder in bzw. als Schreibmittel.
Aus der JP-A-04/1272 sind Farbstoffe enthaltende Sekundärdispersionen bekannt, welche hergestellt werden durch Polymerisation in einem organischen Lösungsmittel, Zusatz des Farbstoffs und anschließende Dispergierung in Wasser.
In der EP-A-225 612 werden Sekundärdispersionen beschrieben, welche durch zweistufige Polymerisation in einem
20 organischen Lösungsmittel und anschließende Dispergierung in Wasser erhalten werden.
Bisher bekannte wasserunlösliche Farbstoffe enthaltende Sekundärdispersionen weisen den Nachteil auf, daß der Farbstoff nicht in ausreichender Menge von den dispergierten Polymerteilchen aufgenommen wird.
Ein hoher Farbstoffgehalt ist jedoch erwünscht, um Beschichtungen oder Schreibflüssigkeiten mit einer hohen Deckkraft zu erhalten. Weiterhin sollen die Beschichtungen bzw. Schreibflüssigkeiten eine gute Licht- und Wasserbeständigkeit
25 aufweisen.
Aufgabe der vorliegenden Erfindung waren daher wäßrige Dispersionen, welche hohe Mengen an Farbstoff enthalten und sich so für die voranstehend genannten Verwendungen eignen.
Demgemäß wurden die oben definierten wäßrigen Dispersionen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Beschichtungsmittel oder in bzw. als Schreibflüssigkeiten gefunden.

30 Im Verfahrensschritt a) zur Herstellung der erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen werden mindestens zwei, vorzugsweise zwei Copolymerisate A) und B) in einem organischen Lösungsmittel durch radikalische Polymerisation hergestellt. Zuerst erfolgt die Herstellung des Copolymerisats A) oder B). Anschließend werden die Monomeren des verbleibenden Copolymerisats A) oder B) in Gegenwart des bereits hergestellten Copolymerisats A) oder B) polymerisiert.

35 Vorzugsweise wird zunächst Copolymerisat A) hergestellt.
Die Monomeren können bei der Polymerisation in den einzelnen Stufen ganz oder teilweise vorgelegt werden. Die Monomeren können auch während der Polymerisation zudosiert werden.
Die Copolymerisate A) und B) unterscheiden sich in der Zusammensetzung der Monomeren.
Copolymerisat A) enthält 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Säure,
40 z.B. einer Carbonsäure, Dicarbonsäure oder deren Anhydride. Im Falle des Anhydrids findet eine Verseifung statt, um die gewünschte Säremenge im Polymer zu haben. Zu nennen sind z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Maleinsäure- bzw. Fumarsäureanhydrid. Insbesondere wird der Gehalt der Säuren so gewählt, daß das Copolymerisat A) eine Säurezahl von 5 bis 300, besonders bevorzugt 20 bis 200, ganz besonders bevorzugt 30 bis 150 und im speziellen 70 bis 120 mg KOH/g Copolymerisat A) (DIN 53 402) aufweist.

45 Neben den ungesättigten Säuren enthält Copolymerisat A) vorzugsweise sogenannte Hauptmonomere, ausgewählt aus C₁-C₂₀-Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atomen enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen oder deren Gemische.
Als Hauptmonomere zu nennen sind z.B. (Meth)acrylsäurealkylester mit einem C₁-C₁₀-Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.
50 Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.
Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z.B. Vinylaurat, -stearat, Vinylpropionat und Vinylacetat.
Als vinylaromatische Verbindungen kommen Vinyltoluol, α - und ρ -Methylstyrol, α -Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht.
55 Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.
Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und Vinylidenchlorid.
Als nicht aromatische Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und ein oder zwei olefinischen Doppelbindungen seien Butadien, Isopren und Chloropren, sowie Ethylen, Propylen und Isobutyliden genannt.

Die Hauptmonomeren werden auch vorzugsweise im Gemisch eingesetzt.

Vinylaromatische Verbindungen wie Styrol werden z.B. häufig im Gemisch mit C₁-C₂₀-Alkyl(meth)acrylaten, insbesondere mit C₁-C₈-Alkyl(meth)acrylaten, oder nicht aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Isopren oder vorzugsweise Butadien eingesetzt.

5 Besonders bevorzugt sind Alkyl(meth)acrylate, Styrol und Gemische der Alkyl(meth)acrylate bzw. deren Gemische mit Styrol als Hauptmonomere.

Vorzugsweise besteht das radikalisch polymerisierte Polymer zu mindestens 40, besonders bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-% aus den Hauptmonomeren.

10 Weitere ethylenisch ungesättigte Monomere, welche im Copolymerisat A) enthalten sein können, sind insbesondere Hydroxylgruppen enthaltende Monomere wie Hydroxyalkyl(meth)acrylate, z.B. Hydroxypropyl- oder Hydroxyethyl(meth)acrylat.

15 Polymere mit einem Gehalt an Hydroxylgruppen können z.B. mit Melaminharzen oder Polyisocyanaten, insbesondere wasseremulgierbaren Polyisocyanaten vernetzt werden. Der Gehalt der Hydroxylgruppen enthaltenden Monomere wird vorzugsweise so gewählt, daß die OH-Zahl des Polymeren 0 bis 200, besonders bevorzugt 0 bis 150, ganz besonders bevorzugt 0 bis 100 und insbesondere 0 bis 30 mg KOH/g Polymer (DIN 53 240) beträgt. Des weiteren kann das Polymer z.B. auch einen Gehalt an Monomeren mit Carbonylgruppen aufweisen und so z.B. mit Polyhydraziden vernetzbar sein.

20 Das gewichtsmittlere Molekulargewicht (M_w) des Copolymerisats A) beträgt vorzugsweise 20.000 bis 500.000, besonders bevorzugt 50.000 bis 200.000 und ganz besonders bevorzugt 70.000 bis 120.000 (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie, mit Polystyrol als Standard).

Copolymerisat B) ist im wesentlichen frei von Säuregruppen und besteht vorzugsweise im wesentlichen aus den oben genannten Hauptmonomeren und weiteren Monomeren mit Ausnahme von ethylenisch ungesättigten Säuren, z.B. Carbonsäuren, Dicarbonsäuren oder Anhydriden, welche zu Säuren verseift werden.

Für den Aufbau von Copolymerisat B) gilt ansonsten das über den Aufbau von Copolymerisat A) gesagte.

25 Der Anteil des Copolymerisats A) beträgt vorzugsweise 95 bis 20, besonders bevorzugt 80 bis 25 und ganz besonders bevorzugt 50 bis 30 Gew.-%, derjenige von B) vorzugsweise 80 bis 5, besonders bevorzugt 75 bis 20 und ganz besonders bevorzugt 70 bis 50 Gew.-%, bezogen jeweils auf die Summe von A) + B).

30 Als organische Lösungsmittel im Verfahrensschritt a) eignen sich insbesondere solche mit einem Siedepunkt unter 100°C bei 1 bar, bzw. solche die mit Wasser ein Azeotrop mit einem Siedepunkt unter 100°C bei 1 bar bilden, so daß das Lösungsmittel bei Bedarf in Verfahrensschritt d) leicht wieder entfernt werden kann.

Als Lösungsmittel genannt seien z.B. Butanol, Isobutanol, Propanol, Ethanol und Methanol.

35 Die Polymerisation der ethylenisch ungesättigten Monomeren kann in bekannter Weise rein thermisch oder vorzugsweise in Gegenwart von Initiatoren erfolgen. Als radikalbildende Initiatoren genannt seien z.B. Azobiscarbonäureamide, Azobiscarbonäureonitrile, Persäureester oder Peroxide. Die Menge des Initiators beträgt vorzugsweise 0,2 bis 5, besonders bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren. Die Polymerisationstemperatur beträgt vorzugsweise 50 bis 150°C, besonders bevorzugt 80 bis 130°C. Gegebenenfalls können auch Regler, z.B. Mercaptoethanol, Tertiärdodecylmercaptan oder Diisopropylxanthogensulfid, vorzugsweise in Mengen von 0 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, zugesetzt werden.

40 Nach Herstellung der Gopolymerisate A) und B) wird eine Dispersion oder vorzugsweise Lösung der Copolymerisate in dem organischen Lösungsmittel erhalten. Der Feststoffgehalt beträgt vorzugsweise 50 bis 95, insbesondere 60 bis 85 Gew.-%.

45 Im Verfahrensschritt b) wird ein Farbstoff zugesetzt. Der Farbstoff kann dem organischen Lösungsmittel vor oder während der Herstellung der Copolymerisate zugesetzt werden. Vorzugsweise wird der Farbstoff nach der Herstellung der Copolymerisate der erhaltenen organischen Lösung zugesetzt. In jedem Fall wird der Farbstoff vor der Dispergierung in Wasser zugesetzt. Vorzugsweise handelt es sich um einen in dem organischen Lösungsmittel weitgehend, vorzugsweise vollständig, löslichen Farbstoff. In Wasser ist der Farbstoff vorzugsweise weitgehend unlöslich und insbesondere zu weniger als 0,1 g/l Wasser bei 20°C löslich. Zur besseren Lösung des Farbstoffs in dem organischen Lösungsmittel kann z.B. die Temperatur auf 50 bis 120°C, vorzugsweise 70 bis 105°C erhöht werden.

50 Geeignete Farbstoffe, insbesondere auch für Schreibflüssigkeiten sind z.B. Metallkomplexfarbstoffe, z.B. 1:1 oder 1:2 Chrom-, Kobalt-, Nickel- oder Eisenkomplex von Azofarbstoffen, die beispielsweise über zur Azogruppe orthoständige Hydroxygruppen und/oder Carboxygruppen verfügen, Mono- oder Disazofarbstoffe, die frei sind von ionischen Gruppen, Anthrachinonfarbstoffe, Cumarinfarbstoffe, Methin- oder Azamethinfarbstoffe.

55 Die Menge des Farbstoffs beträgt vorzugsweise 5 bis 200, insbesondere 10 bis 150 und besonders bevorzugt 50 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Copolymerisate A) und B).

55 Vor der Dispergierung in Wasser (Verfahrensschritt c)) und vorzugsweise nach der Zugabe des Farbstoffs werden Säuregruppen der Copolymerisate A) und B) ganz oder teilweise mit einer geeigneten Base, z.B. Ammoniak oder organischen Aminen, z.B. Triethylamin, neutralisiert.

Zur Dispergierung in Wasser braucht im allgemeinen kein Emulgator oder Schutzkolloid zugesetzt werden. Die erhaltenen Dispersionen sind auch ohne derartige grenzflächenaktive Hilfsmittel stabil.

Der pH-Wert der nach der Dispergierung erhaltenen wässrigen Dispersion beträgt vorzugsweise 6 bis 10, insbesondere 7 bis 9. Der Feststoffgehalt der wässrigen Dispersion beträgt vorzugsweise 30 bis 70, insbesondere 40 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion. Das organische Lösungsmittel kann, z.B. durch Destillation, gegebenenfalls unter verminderter Druck im gewünschten Ausmaß entfernt werden.

5 Bevorzugt sind Restgehalte an organischem Lösungsmittel in der Dispersion unter 5, besonders bevorzugt unter 1 Gew.-%.

Die Dispersionen eignen sich als Beschichtungsmittel für unterschiedlichste Substrate, z.B. aus Glas, Kunststoff, Metall, Holz, Papier, etc.

10 Die Farbstoffe enthaltenden Dispersionen zeigen als Beschichtungen eine hohe Deckkraft und eignen sich z.B. auch als oder in Schreibflüssigkeiten.

Beispiele

Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen

15 a) Lösungspolymerisate I - IV
In einem 4-Liter Glasreaktor mit Ankerrührer, Rückflußkühler und Ölheizung wurde die Vorlage vorgelegt und Luft gegen Stickstoff ausgetauscht.

20 Die Vorlage wurde auf 105°C aufgeheizt. Dann wurden 10 g von Zulauf 3 zugegeben und danach wurde der Rest von Zulauf 1 und 45 g von Zulauf 3 innerhalb von 2 Std. zudosiert und dann noch 1 Std. weitergerührt. Dann wurde Zulauf 2 und 100 g von Zulauf 3 in 2,5 Std. zudosiert. Anschließend wurde der Rest von Zulauf 3 in 1 Std. zudosiert und dann noch 1 Std. weitergerührt. (Zusammensetzung der Lösungspolymerisate siehe Tabelle 1.)

Tabelle 1

	I	II	III	IV
Vorlage:				
Isobutanol	200	200	200	200
Zulauf 1	60	60	60	60
Zulauf 1:				
Methacrylsäure	120	120	60	90
MMA	160	160	200	180
n-BA	90	90	110	100
Styrol	-	-	-	-
HEMA	30	30	30	30
Zulauf 2:				
MMA	320	320	320	320
n-BA	250	260	260	260
Styrol	-	-	-	-
HEMA	20	20	20	20
MTMO	10	-	-	-
Zulauf 3:				
t-BPO	50	50	50	50
Isobutanol	185	185	185	185
Isobutanol		67		
FG (%)	71,7	68,0	71,3	72,0
K	26	30	26	26
SZ	78		37	56
(Angaben in g)				

Abkürzungen:

5	MMA:	Methylmethacrylat
	t-BPO:	tertiär Butylperoatoat
	n-BA:	n-Butylacrylat
	HEMA:	Hydroxyethylmethacrylat
	MTMO:	3-Mercaptopropyltrimethoxysilan
10	FG:	Feststoffgehalt
	K:	K-Wert nach Fikentscher
	SZ:	Säurezahl

b) Herstellung der Dispersionen 1 - 6

Die in a) erhaltene Polymerlösung wurde auf 60°C erwärmt. Dann wurde unter Rühren der Farbstoff und das Isobutanol zugegeben und bei 60°C 30 min lang weitergerührt. Dann wurde die Base (DMEA bzw. wässrige, 25 gew.-%ige Ammoniaklösung) innerhalb von 15 min unter Rühren zudosiert. Anschließend wurden 250 g Wasser unter Rühren zudosiert. Es wurde im Vakuum ein Isobutanol-Wasser-Gemisch abdestilliert, wobei gleichzeitig frisches Waser zudosiert wurde, so daß die Viskosität der Dispersion auf gleichem Niveau blieb (s. Tabelle 2).

Tabelle 2

Dispersion	1	2	3	4	5	6
Vorlage:						
Polymer (g)	I 200	I 200	I 200	II 210	III 210	IV 205
Polymer fest (g)	143	143	143	143	150	150
Neopen®X 58 ¹⁾ (g)	100	100	150	150	150	150
Verhältnis Polymer:FS ⁴⁾	143	1,43	0,95	0,95	1	1
Isobutanol (g)	100	100	150	150	150	150
DMEA ²⁾ wässr. NH ₃	6					
	-	13,6	8,2	13,6	8	8
FG (%)	44,0	38,4	38,0	37,5	47,7	37,5
pH	7,2	7,3	6,6	7,5	7,8	7,3
i-BuOH (%) ³⁾	1,2	7,3	3,9	5,1	0,5	0,8
Visk. (mPas)	180	1.500	300	5.000	750	600

1) Metallkomplexfarbstoff

2) DMEA: Dimethylethanolamin

3) Restgehalt an iso-Butanol in der Dispersion

4) FS: Farbstoff

45

Herstellung der Vergleichsdispersionen

50

a) Lösungspolymerisate I' und II'

In einem 4-Liter Glasreaktor mit Ankerrührer, Rückflußkühler und Ölheizung wurde die Vorlage vorgelegt und Luft gegen Stickstoff ausgetauscht.

Die Vorlage wurde auf 105°C aufgeheizt. Dann wurden der Zulauf 1 und 56 g von Zulauf 2 in 3 Std. zudosiert. Anschließend wurde der Rest von Zulauf 2 in 30 min zudosiert und danach noch 1 Std. weitergerührt (Zusam-

5
mensetzung s. Tabelle 3).

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 3

	I'	II'
Vorlage:		
Isobutanol	200	200
Zulauf 1	-	-
Zulauf 1:		
Methacrylsäure	120	100
MMA	480	490
n-BA	340	350
Styrol	-	-
HEMA	50	50
MTMO	10	10
Zulauf 2:		
t-BPO	20	20
Isobutanol	52	52
Zulauf 3:		
t-BPO	5	5
Isobutanol	20	20
FG (%)	78,8	79,2
K	28	28
SZ	77	65

b) Herstellung der Dispersionen

Die Herstellung erfolgte wie oben bei den erfindungsgemäßen Dispersionen beschrieben (s. Tabelle 4).

Tabelle 4

	Vergleichsdispersion	V1	V2	V3
5	Vorlage:			
10	Polymer (g)	I' 200	I' 200	II' 200
15	Polymer (fest) (g)	157	157	158
20	Neopen X 58	100	100	150
25	Verhältnis Polymer:FS	1,57	1,57	1,05
30	Isobutanol (g)	100	100	100
35	DMEA (g)	7	-	8
40	wäBr. NH ₃ (g)	-	15	-
45	FG (%)	44,6	34,8	51,1
50	pH	7,3	7,7	7,6
55	i-BuOH (%)		3,7	4,1
60	Visk. (mPas)	600	pastös	2.500

Anwendungstechnische Prüfungen:

Aus den erfindungsgemäßen Sekundärdispersionen können wäBrige Schreibtinten nach Rezepten üblicher Technologie hergestellt werden. Es wurden Schreibtinten mit folgender Rezeptur hergestellt:

50 Teile farbstoffhaltige Sekundärdispersion 1 bis 6 und V1 bis V3

35 Teile Wasser

35 14 Teile Diglycol als Diethylenglykol

1 Teil Polyethylenglycol als Hilfsmittel

Die Tinten wurden in einen Faserschreiber gefüllt. Dann wurde mit Hilfe eines X-Y-Schreibers Probographiken auf ein Blatt Papier aufgetragen. An diesen wurde die Wasserechtheit (durch Wassereinwirkung) und die Lichtechnheit (Xenotest) geprüft. Dabei erwiesen sich die untersuchten Tinten als absolut wasserfest. Die Lichtechnheit lag ebenfalls

40 auf sehr gutem Niveau.

Die mit den erfindungsgemäßen Dispersionen hergestellten Graphiken zeigten einen hohen Glanz.

Die mit den Vergleichsdispersionen hergestellten Graphiken waren matt. Die Ursache hierfür liegt darin, daß die dispergierten Polymerteilchen den Farbstoff nicht in ausreichender Menge aufgenommen haben.

45 Patentansprüche

1. Farbstoffe enthaltende wäBrige Dispersionen erhältlich durch

50 a) Herstellung mindestens zweier Copolymerivate A) und B) in einem organischen Lösungsmittel durch Lösungspolymerisation,

wobei A) 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf A), einer ethylenisch ungesättigten Säure enthält und

B) im wesentlichen frei von ethylenisch ungesättigten Säuren ist

und die Lösungspolymerisation der Copolymerivate A) oder B) in Gegenwart des jeweiligen anderen, bereits hergestellten Copolymerats A) oder B) erfolgt,

b) Zugabe eines Farbstoffs vor, während oder nach der Lösungspolymerisation.

c) Dispergierung der erhaltenen Lösung in Wasser und

d) gegebenenfalls Entfernung des organischen Lösungsmittels.

2. Wässrige Dispersionen gemäß Anspruch 1, wobei die Gewichtsanteile des Copolymerisats A) 95 bis 20 Gew.-% und die des Copolymerisats B) 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Summe A) + B) betragen.
- 5 3. Wässrige Dispersionen gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei der Gehalt der Säuren in Copolymerisat A) so gewählt wird, daß Copolymerisat A) eine Säurezahl von 5 bis 300 aufweist.
- 10 4. Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Verfahrensschritte a) bis d).
- 15 5. Verwendung von wässrigen Dispersionen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 als Beschichtungsmittel.
6. Mit wässrigen Dispersionen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 beschichtete Substrate.
7. Verwendung von wässrigen Dispersionen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 als Schreibflüssigkeiten.
- 15 8. Schreibflüssigkeiten, enthaltend wässrige Dispersionen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4.

20

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch			
X	DE-A-42 32 721 (BASF) * Seite 3, Zeile 48 - Seite 14, Zeile 42; Anspruch 1; Beispiele * ----	1	C09D7/14 C08F265/04		
X	EP-A-0 401 565 (PPG) * Seite 2, Zeile 54 - Seite 8, Zeile 22; Anspruch 1; Beispiele * ----	1			
A	FR-A-2 301 578 (BASF) * Seite 2, Zeile 13 - Seite 6, Zeile 33; Anspruch 1 *	1			
A	EP-A-0 342 042 (NIPPON PAINT) * Seite 2, Zeile 53 - Seite 4, Zeile 22; Ansprüche; Beispiele * -----	1			
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.6)					
C09D C08F					
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p>					
Recherchort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 18. Oktober 1995	Prüfer Bourgonje, A			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE					
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze				
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist				
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument				
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument				
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument				